

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-315872

(43)公開日 平成7年(1995)12月5日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 C 15/00

B

3/06

H 0 1 L 21/22

5 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平6-332956

(22)出願日 平成6年(1994)12月14日

(31)優先権主張番号 特願平6-83579

(32)優先日 平6(1994)3月31日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000190138

信越石英株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(72)発明者 剣持 克彦

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越
石英株式会社石英技術研究所内

(72)発明者 遠藤 譲

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越
石英株式会社石英技術研究所内

(74)代理人 弁理士 服部 平八

(54)【発明の名称】 石英ガラス表面加工方法

(57)【要約】

【目的】 石英ガラス表面に粗い凹凸を化学的加工法で形成する表面加工方法を提供すること。

【構成】 石英ガラスの表面を表面加工液で不均一に腐食しその表面に凹凸を形成する石英ガラスの表面加工方法において、表面加工液が20重量%以下の酢酸と7重量%以上のフッ化アンモニウムと4重量%以上のフッ化水素と50重量%を超える80重量%以下の水からなる加工液である石英ガラス表面加工方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 石英ガラスの表面を表面加工液で不均一に腐食しその表面に凹凸を形成する石英ガラスの表面加工方法において、表面加工液が20重量%以下の酢酸と7重量%以上のフッ化アンモニウムと4重量%以上のフッ化水素と50重量%を超える80重量%以下の水とを含有する加工液であることを特徴とする石英ガラス表面加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、石英ガラスの表面加工方法に関し、特に粗い凹凸を好適に形成する石英ガラスの表面加工方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 石英ガラスは、高純度で、耐化学薬品性に優れているところから半導体処理用、光学用、理化学機器用、装飾用等の材料として使用されてきた。前記石英ガラスからなる部材はその使用目的によりその表面に各種の凹凸加工が施されることがある。例えば、半導体処理用炉芯管の内面に凹凸を設けLPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 処理におけるポリシリコン膜の剥離を防止したり、また、ポートの把持部端部への輻射線の伝搬を防止ぐため凹凸を形成したりしている。これらの例は疊りガラスのような細かい凹凸加工であり、もっと粗い凹凸加工というのは石英ガラスにおいてはほとんど行われていない。ウエハ搬送用治具の引出棒の手持に滑り止めのための大きな凹凸を設けたり、板状石英ガラスにダイヤモンドカット様の模様を現出したりすると簡便に、石英ガラスの特徴である耐熱性や紫外線透過率や赤外線透過率の良い光散乱素子を作ることもできる。しかし、石英ガラスにおいては、通常のガラスに採られる加工方法を用いることが出来ない。すなわち、型プレス法は石英ガラスが高耐熱性であるところから、十分な型押しができず実用的でない。また、カットガラスのように一条ずつ溝を切ってゆく加工方法は工業的には高価過ぎて採用できない。結果として凹凸の周期が0.5mmを超えるような粗い凹凸加工は石英ガラスにはほとんどできぬ状態であった。そのため、滑止め等の目的で半導体処理用治具の一部に凹凸加工したい場合は、サンドブラスト法で処理するのが普通であるが、この加工法では加工面の下層にマイクロクラックが発生し、そこに汚染物質が付着し製品を汚染したり、あるいは破壊開始クラックとして作用し石英ガラス部材の強度を低下させる等の欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 こうした現状に鑑み、本発明者等はクラックの発生のない化学的加工法に注目し、かつ洗浄が容易で汚染物質が付着しても洗い落としやすい表面加工法について鋭意多研究を重ねた結果、2

10

20

30

30

40

40

50

0重量%以下の酢酸と7重量%以上のフッ化アンモニウムと4重量%以上のフッ化水素と50重量%を超える80重量%以下の水とからなる加工液を用いることにより、石英ガラス表面に数ミリメートルにも及ぶ島状の凹凸が形成できることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、

【0005】 本発明は、石英ガラス表面に0.5mmから数ミリメートルの島状凹凸を形成できる表面加工方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成する本発明は、石英ガラスの表面を表面加工液で不均一に腐食しその表面に凹凸を形成する石英ガラスの表面加工方法において、表面加工液が20重量%以下の酢酸と7重量%以上のフッ化アンモニウムと4重量%以上のフッ化水素と50重量%を超える80重量%以下の水とを含有する加工液である石英ガラス表面加工方法に係る。

【0007】 上記表面加工液は透明にならないで結晶を沈殿していることもある。この表面加工液に石英ガラスを浸漬すると石英ガラスの表面に固体が析出する。この析出物に覆われた部分はフッ酸によるエッチング作用がないので、ここに凸部が形成される。析出物の数をその間隔が1mmを越えるような粗い間隔に制御し、析出物の成長速度とフッ化水素のエッチング速度を最適化すれば小さな斜面に囲まれた凸部が石英ガラス表面に形成される。

【0008】 上記表面加工液においてフッ化水素の含有量が4重量%未満ではエッチング作用が弱く凹凸の形成がない。また、水の含有量が80重量%を超えると、析出した結晶が溶解し析出物の堆積が起こらず石英ガラス表面は透明のままとなる。一方、水の含有量が50重量%以下の濃厚液では結晶の析出が微細になり粗い凹凸ができずに表面には疊りが生じるに過ぎない。

【0009】 上記のように本発明の表面加工方法においては多くの水を存在させることにより大きな凹凸を形成することができるが、加工時間が3~4日と長時間を必要とする。表面加工液の濃度を濃くして行くと加工時間は短くなるが、水が50重量%を下回るようになると水はや粗い析出物の析出を実現できなくなる。種々の実験によると水の含有量を少なくすることで約2時間程度まで加工時間を短縮できた。

【0010】 上記表面加工液に含有されるフッ化アンモニウムは高価なので、この量を減少させるのがコスト上有利である。しかしながら、フッ化アンモニウムを減少してゆくと、結晶の析出速度が遅くなり、加工時間が4日以上となってかえって不経済である。前記フッ化アンモニウムの減少による加工時間の延長は、酢酸を配合し結晶の析出速度を大きくすることにより解決できるが、それでもフッ化アンモニウムの量の減少は7重量%程度までである。前記範囲未満では酢酸を配合しても効果が

少ない。しかしながら、酢酸の含有量が20重量%を超えると結晶の析出が促進され過ぎ、析出物の析出が微細となり細かい凹凸の形成となる。

【0011】本発明の表面加工液の組成割合を図1の状態図を用いて説明する。同図1において、20重量%以下の酢酸はGHLより右手前、7重量%以上のフッ化アンモニウムはFGHIEの右、4重量%以上のフッ化水素はFGLJKの手前、50重量%を超える80重量%以下の水はHIJLの上でFEKの下、を夫々意味する。

したがって、本発明の表面加工液の組成範囲は太い破線で囲まれた部分を意味する。

【0012】本発明の石英ガラス表面加工方法は、石英ガラスを上記各成分からなる表面加工液中に浸漬することにより達成される。前記浸漬により石英ガラス表面に略多角錐の小さな平面で囲まれた突起が形成される。この析出物が大きくなるとともに周りの石英ガラスはフッ化水素で浸食されてゆくので、結果として大きな凹凸が形成されることになる。前記析出物は水に溶解するので、石英ガラスを表面加工液から取り出して水洗すれば速やかに、清浄な表面が得られる。しかも、前記表面加工液は、フッ化水素、フッ化アンモニウム及び酢酸であって、いわゆる半導体毒となる元素を含んでいないので安全である。凹凸の周期が大きく、たとえ汚染されても洗浄しやすいので治具の手で持つ部分の加工、たとえば、半導体処理用治具の滑り止め加工法として好適である。

10

20

*

* 【0013】上記石英ガラス表面の凹凸の大きさは表面加工液中の組成割合及び浸漬時間に依存するところから、前記要件を変えることにより任意の大きさの凹凸を形成できる。

【0014】また、形成した凹凸が約多角錐であるところから石英ガラス表面に型プレス法によるダイヤモンドカットガラスのような外観の石英ガラスを得ることになる。この石英ガラスは光散乱素子としてもまた装飾材料としても十分その応用が見込まれる。

【0015】

【実施例】

実施例1、2

フッ化水素およびフッ化アンモニウムの等モル液に表1に示す量の酢酸および水を配合して表面加工液を作成した。この表面加工液に石英ガラスを4日間浸漬したのち、引き上げ、純水で良く洗浄した。加工済石英ガラス表面を観察したところ、島状突起がみられた。該島状突起は目視で識別できる大きな多角錐状の凹凸で、図2のとおりであった。

【0016】比較例1、2

比較のため水の含有量を80重量%を超える量とした表面加工液で石英ガラスを処理したところ、その表面外観は表1の比較例のとおりであった。

【0017】

【表1】

モル比 1:1

| | HF | NH ₄ F | CH ₃ COOH | H ₂ O | 合計 | 石英ガラス表面の |
|------|------|-------------------|----------------------|------------------|-----|------------|
| 実施例1 | 5.26 | 9.74 | 9.00 | 76.00 | 100 | 透明部に島状の突起 |
| 実施例2 | 7.01 | 12.99 | 9.00 | 71.00 | 100 | 島状突起が全面を覆う |
| 比較例1 | 1.75 | 3.25 | 9.00 | 86.00 | 100 | 透明のまま |
| 比較例2 | 3.51 | 6.49 | 9.00 | 81.00 | 100 | 透明のまま |

【0018】上記実施例2の処理における時間経過と石英ガラス表面の状態変化を観察したところ表2のとおりであった。

【0019】

【表2】

モル比 1:1

| 組成 | | 2時間 | 6時間 | 24時間 | 48時間 | 72時間 | 96時間 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-----------|
| HF | 7.01 | 透明のまま | 透明のまま | 透明のまま | 端部に突起 | 透明部に島状の突起 | 島状突起が全面覆う |
| NH ₄ F | 12.99 | | | | | | |
| CH ₃ COOH | 9.00 | | | | | | |
| H ₂ O | 71.00 | | | | | | |
| 合計 | 100 | | | | | | |

【0020】上記表1、2から明らかなように本発明の表面処理方法では3日目から石英ガラス表面には島状の突起が現れ、4日目でガラス全面が前記島状凹凸で覆われた。その外観は、型プレス法で形成されたダイヤモンドカットと類似のものであった。

【0021】実施例3、比較例3、4

水の全含有量を50重量%以上とした表面加工液を作成し、それに石英ガラスを2時間浸漬した。石英ガラス表*

*面には表3に示すように2時間で粒状突起が見られた。一方、水の含有量を50重量%未満とした表面加工液で石英ガラスを加工したところ比較例3、4に見るよう細かい凹凸が見られるに過ぎなかった。

【0024】

【表3】

モル比 2:1

| | 実施例3 | 比較例3 | 比較例4 |
|----------------------|-------|---------|---------|
| HF | 22.08 | 22.08 | 22.08 |
| NH ₄ F | 20.44 | 20.44 | 20.44 |
| CH ₃ COOH | 0.00 | 11.80 | 23.60 |
| H ₂ O | 57.48 | 45.68 | 33.88 |
| 合計 | 100 | 100 | 100 |
| 石英ガラス表面の状態 | 粒状突起 | 全面細かい凹凸 | 全面細かい凹凸 |

【0025】実施例4、5、比較例5

50重量%のフッ化水素、フッ化アンモニウム、酢酸及び水を用いて表4に示す配合の表面加工液を作成した。この加工液に石英ガラスを2時間から10時間浸漬し、石英ガラス表面の状態を観察した。その結果を表4に示

す。

【0026】

【表4】

モル比 5.35:1

7

8

| | 実施例4 | 実施例5 | 比較例5 |
|------------------------|-----------|-------|---------|
| 50 % HF | 55.07 | 55.07 | 55.07 |
| HF | 27.54 | 27.54 | 27.54 |
| NH ₄ F | 9.52 | 9.52 | 9.52 |
| HF + NH ₄ F | 37.06 | 37.06 | 37.06 |
| CH ₃ COOH | 0.00 | 11.80 | 23.60 |
| TOTAL H ₂ O | 62.94 | 51.14 | 39.34 |
| H ₂ O | 35.41 | 23.60 | 11.80 |
| 合計 | 100 | 100 | 100 |
| 石英ガラス表面の状態 | 10時間で粒状突起 | 粒状突起 | 全面細かい凹凸 |

【0027】上記表4から明らかなように酢酸を添加しない表面加工液では10時間で粒状突起が現れるが、酢酸を20重量%以下添加すると2時間で粒状突起が現れた。一方、酢酸の含有量が20重量%を超えると比較例5にみるように析出物の核生成が盛んになるため細かい突起となってしまう。

【0028】

【発明の効果】本発明の表面加工方法によれば、清浄で大きな凹凸を有する石英ガラス表面を形成でき、半導体

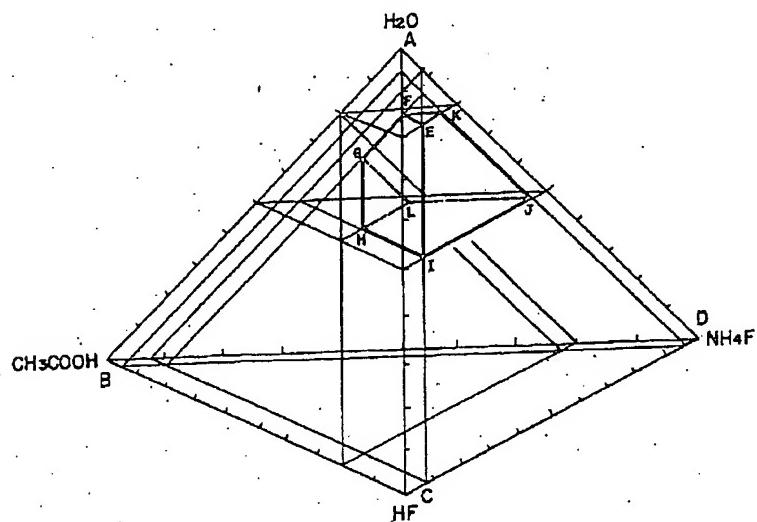
処理用治具の滑止め形成加工に好適である。また、形成された凹凸は略六角錐で、金属のローレット加工や型プレス法のダイヤモンドカットに類似した模様であり、光散乱素子としてもまた装飾用材料としてもその応用が見込まれる。

【図面の簡単な説明】

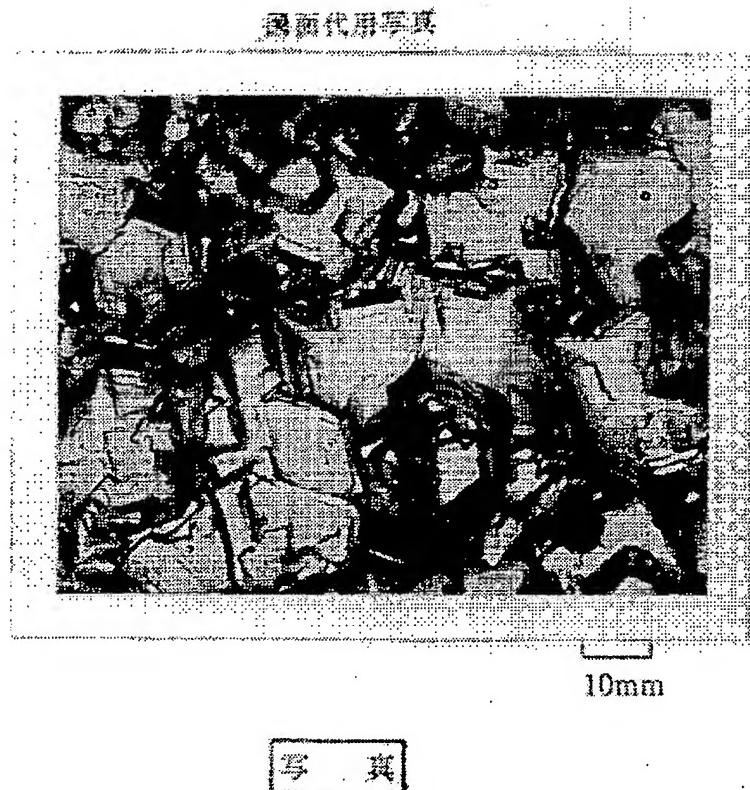
【図1】本発明の表面処理液の組成割合図である。

【図2】本発明の表面処理方法で処理された石英ガラス表面の析出結晶の顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



写 真

Ref. No.: 95-49

Title of Invention: Method of Processing Surface of Quartz Glass

Appl. No.: 6-332956

Appl. Date: December 15, 1994

Priority Date: March 31, 1994

Original Appl. No.: 6-83579

Applicant: Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd.

Inventors: Katsuhiko Kemmochi; Mamoru Endo

Object

It is an object of the invention to provide a method of processing a quartz glass surface by a chemical processing method so as to form rough irregularities in the quartz glass surface.

Configuration

Method of etching a surface of quartz glass in a nonuniform manner with a surface-processing liquid to form irregularities in the surface. The surface-processing liquid contains less than 20% by weight of acetic acid, more than 7% by weight of ammonium fluoride, more than 4% by weight of hydrogen fluoride, and 50-80% by weight of water.

Effects

With the novel surface-processing method, a quartz glass surface having large irregularities can be formed by cleaning. This method is adapted for formation of antislip portions on jigs used for processing of semiconductors. The formed irregularities are substantially hexagonal pyramidal in shape and analogous to patterns formed by knurling of metals and by diamond cutting using mold press. The glass will find use as light-scattering devices and also as ornamental materials.

Claim

A method of processing a surface of quartz glass by etching the surface in a nonuniform manner with a surface-processing liquid to form irregularities in the surface, said surface-processing liquid containing less than 20% by weight of acetic acid, more than 7% by weight of ammonium fluoride, more than 4% by weight of hydrogen fluoride, and 50-80% by weight of water.

Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a diagram showing the compositions of surface-processing liquids according to the present invention; and

Fig. 2 is an electron micrograph of crystals deposited on a quartz glass surface processed by the novel surface-processing method.

Table 1
molar ratio: 1:1

| | HF | NH ₄ F | CH ₃ COOH | H ₂ O | total | on quartz glass surface |
|-----------------------|------|-------------------|----------------------|------------------|-------|-------------------------------------------------|
| example 1 | 5.26 | 9.74 | 9.00 | 76.00 | 100 | island-like protrusions on transparent portions |
| example 2 | 7.01 | 12.99 | 9.00 | 71.00 | 100 | island-like protrusions over the whole surface |
| comparative example 1 | 1.75 | 3.25 | 9.00 | 86.00 | 100 | remain transparent |
| comparative example 2 | 3.51 | 6.49 | 9.00 | 81.00 | 100 | remain transparent |

Table 2
molar ratio: 1:1

| composition | 2 hours | 6 hours | 24 hours | 48 hours | 72 hours | 96 hours |
|----------------------|---------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| HF | 7.01 | | | | | |
| NH ₄ F | 12.99 | remain transparent | remain transparent | protrusions at ends | island-like protrusions on transparent portions | island-like protrusions over the whole surface |
| CH ₃ COOH | 9.00 | | | | | |
| H ₂ O | 71.00 | | | | | |
| total | 100 | | | | | |

Table 3

molar ratio: 2:1

| | example 3 | comparative example 3 | comparative example 4 |
|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| HF | 22.08 | 22.08 | 22.08 |
| NH ₄ F | 20.44 | 20.44 | 20.44 |
| CH ₃ COOH | 0.00 | 11.80 | 23.60 |
| H ₂ O | 57.48 | 45.68 | 33.88 |
| total | 100 | 100 | 100 |
| state of quartz glass surface | granular protrusions | thin irregularities over the whole surface | thin irregularities over the whole surface |

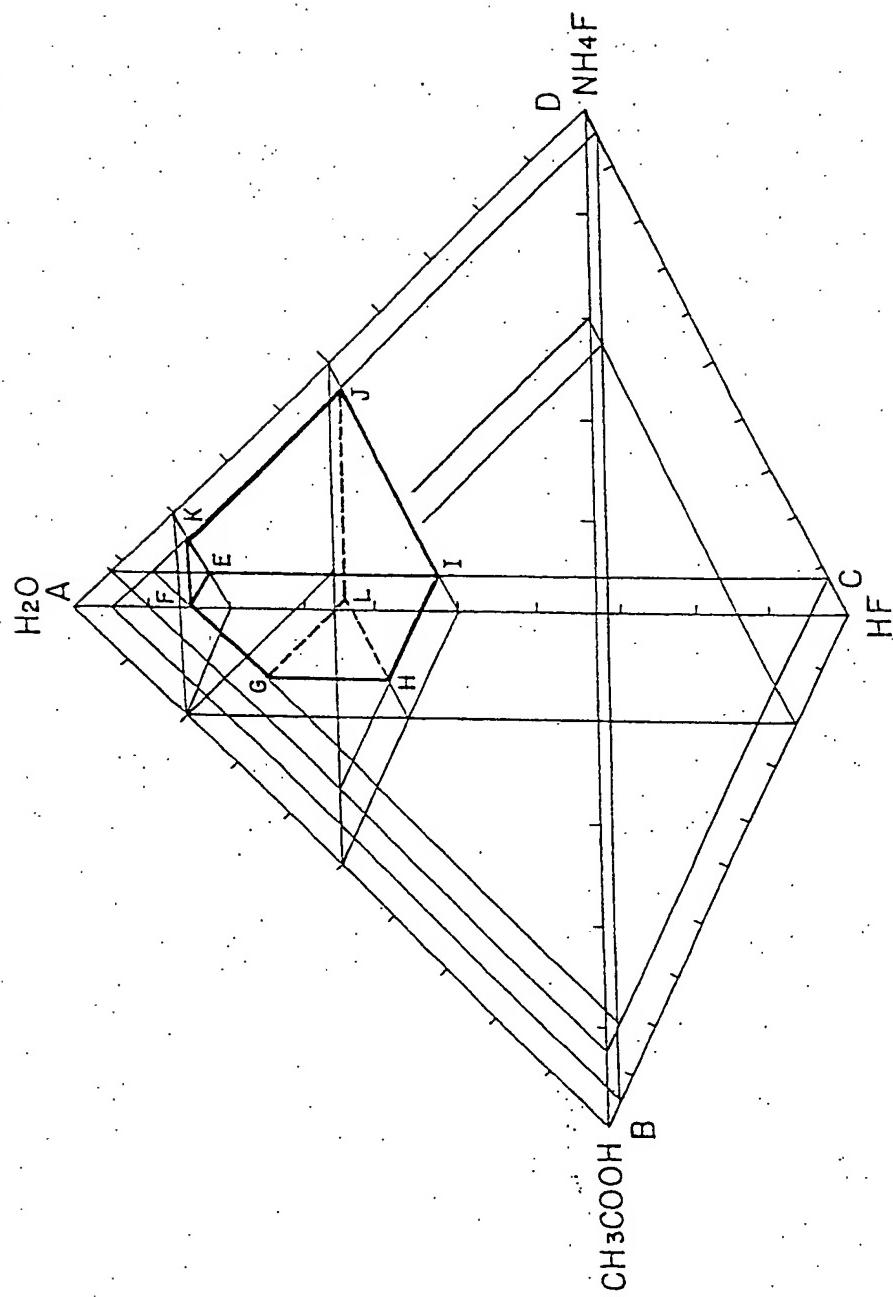
Table 4

molar ratio: 5.35:1

| | example 4 | example 5 | comparative example 5 |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------|
| 50%HF | 55.07 | 55.07 | 55.07 |
| HF | 27.54 | 27.54 | 27.54 |
| NH ₄ F | 9.52 | 9.52 | 9.52 |
| HF + NH ₄ F | 37.06 | 37.06 | 37.06 |
| CH ₃ COOH | 0.00 | 11.80 | 23.60 |
| total H ₂ O | 62.94 | 51.14 | 39.34 |
| H ₂ O | 35.41 | 23.60 | 11.80 |
| total | 100 | 100 | 100 |
| state of quartz glass surface | granular protrusions after 10 hours | granular protrusions | thin irregularities over the whole surface |

(1/2)

【 Fig. 1 】



(2/2)

【 Fig. 2 】



10mm